

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-64066

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月20日

H 01 M 8/04

F-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 液体燃料電池におけるアノライト中の燃料濃度の制御方法

⑯ 特 願 昭60-202575

⑰ 出 願 昭60(1985)9月13日

⑱ 発 明 者 石 井 訓 子 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者 加 茂 友 一 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者 田 村 弘 毅 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑳ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰 之 外2名

明 細 書

発明の名称 液体燃料電池におけるアノライト
中の燃料濃度の制御方法

特許請求の範囲

1. 液体燃料電池のアノードに供給されるアノライト中の電解質濃度を、標準電解質液との間に生ずる濃炭起電力から検出し、前記アノライトに電池反応に伴う消費分の燃料および溶媒を加え前記電解質濃度を所定範囲に保つことにより、アノライト中の燃料濃度を所定範囲に維持することを特徴とする液体燃料電池におけるアノライト中の燃料濃度の制御方法。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は液体燃料電池におけるアノライト中の燃料濃度の制御方法に係り、特にアノードに循環される循環アノライト中の電解質濃度を検知し、燃料および電解質を補充することにより燃料濃度を液体燃料電池が十分に動作する範囲に制御する方法に関する。

〔発明の背景〕

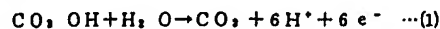
液体燃料電池は、アノードに電解質、燃料および溶媒(非電解質)からなるアノライトを供給し、電池反応により発電をおこさせるものである。

この液体燃料電池は、アノライトの種類は相異から、メタノール液体燃料電池、ヒドラジン液体燃料電池、レドックスフロー型液体燃料電池が存在する。

しかし、この液体燃料電池では、電池反応の進行に伴い、アノライト中の燃料および非電解質が減少するために、燃料および非電解質をアノライトに供給し、アノライト中の燃料濃度、非電解質を所定範囲になるよう調整する必要がある。この点につき硫酸電解質型メタノール-空気燃料電池を例にとり説明する。

硫酸電解質型メタノール-空気燃料電池における電極反応は次式で示される。

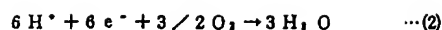
メタノール極(アノード)：



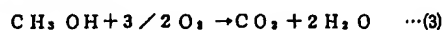
空気極(カソード)：

(1)

(2)



メタノール極では、触媒の作用により、メタノールと水が反応し炭酸ガスと水素イオンが生成される。また、空気極においては、メタノール極で生成された水素イオンと外部回路から流れてくる電子と空気中の酸素とが反応して水が生成する。この生成水は水蒸気として燃料電池外部に排出される。この燃料電池の電極反応を全体として考えた場合の反応は



という式で表わせ、メタノールの酸化反応であるのだが、この反応の進行に伴い、メタノール極において、アノライト中のメタノールと水が消費される。

メタノール-空気燃料電池を一定アノライト組成で、アノライト追加なしで運転を続けると、メタノール消費による燃料不足および、水消費による硫酸濃度上昇が起こり液抵抗の増加などにより、性能は低下していく。したがって、メタノール-空気燃料電池を、連続で性能維持して運転するに

(3)

極特性の劣化による精度の低下も起こる。

フラデー法応用の後者の場合、原理としては負荷電流を検出し、それに応じて消費された分の燃料を補給する方法である。しかし、実際の燃料電池においては、液短絡によるメタノールの直接燃焼が避けられない現象として生じるので経時的に誤差が増幅され精度が低下する。また、濃度と温度に対する依存が大きいため、実際に適用するには、困難である。実際の燃料電池において、起動から、定常運転まで20℃から60℃の温度範囲があり、燃料濃度検知の温度依存はできる限り抑えるべきポイントである。いずれの2方法においても、外部から電気化学的に何らかの反応を与える必要があり装置は複雑になり、また温度に大きく依存している点は克服すべき重要問題である。

このように、液体燃料電池において、アノライト中の燃料濃度を電気的に検出しようとしても、上記(1)、(2)式のような電池反応は活性化エネルギーが高いため、温度依存性が大きくなっていた。

〔発明の目的〕

(5)

は、アノライト組成の各成分濃度および量を一定に保持することが必要である。

従来、メタノール-空気燃料電池の燃料濃度コントロールに関して、J. Electrochem Soc. Vol 18, No 9, P 1523 (1971) において、K. J. Cathro による "Fuel Control in Methanol-Air and Formaldehyde-Air Fuel Cell Systems" と題し論じられている。この文献中において燃料濃度コントロールの方法として次の2方法が提案され、試作検討なされている。すなわち、①サイクリックボルタムメトリ応用の直接燃料濃度検知法、②負荷電流、消費燃料算出のフラデー法応用の2方法である。前者の方法においては、定電位を与えた場合のメタノールの分解電流密度によるメタノール濃度評価が可能とされている。しかし、この値は、温度に強く依存し、0.9 V_v. RHE における電流密度は、70℃の場合、35℃の5倍以上にもなり、実用上、大きな問題である。温度補正装置を付けることも考えられるが、装置が複雑であり、また、電

(4)

本発明はアノライト温度に依存することなく、アノライト中の燃料濃度を所定範囲に制御することのできる方法を提供することにある。

〔発明の概要〕

電極反応における平衡電極電位は、下記の如くネルンストの式で示される。

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \dots(4)$$

この系において、その平衡電位 E は

$$E = E^\circ - \frac{23RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots(5)$$

となる。

R : 気体定数 8.314 J/mol/deg

T : 絶対温度

n : 反応電子モル数

したがって、298°K においてネルンストの式は、

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots(6)$$

となる。結局、温度が一定であるならば、ある系の平衡電位は、関与するイオン種の活量係数すなわ

(6)

ち濃度によつて決定される。このことにより、溶液中のあるイオン濃度を決定するために電位測定を利用することもでき、電位差滴定法という分析手法が確立されている。

燃料電池が運転されると、電極反応によるメタノールと水の消費（メタノール液体燃料電池の場合）等により、アノライト中の電解質と燃料と溶媒（非電解質）の各成分の量が増減し、濃度もそれに伴って変化していく。

電池性能を安定に維持するには、燃料不足、電解液濃縮を避け、アノライトの各成分濃度を、一定範囲内に抑えられることが必要である。そのため、燃料センサー、硫酸センサーが要求される。

ネルンストの式によると、温度と濃度によつて参照電極を決めればその系における平衡電位は決まる。そこで、同一組成の濃度の異なる2種の溶液があるならば、その電位差は同一温度での濃度差を示すことになる。したがつてアノライト中の電解質である硫酸濃度（メタノール液体燃料電池

(7)

参照電極を用いる必要もなく、外部から電気化学的反應を与えることなく、その濃度差を検出できる。したがつて、アノライト中の硫酸濃度を容易に所定範囲に制御することが可能である。

本発明は、このような知見によりなされたものであり、その構成は、液体燃料電池のアノードに供給されるアノライト中の電解質濃度を、標準電解質溶液との間に生ずる濃差起動力から検出し、アノライトに燃料および非電解質を加え、アノライト中の電解質濃度を所定範囲に保つことにより、アノライト中の燃料濃度を所定範囲に維持することを特徴とする液体燃料電池におけるアノライト中の燃料濃度の制御方法である。

この本発明の構成において、電解質濃度を濃差起動力から検出しているために上記第(7)式に示すように温度の影響をあまり与えることなく、検出することができる。

アノライト中の電解質濃度、燃料濃度、非電解質（溶媒）の濃度は、電池反応を進行させるため、および、高い濃度の燃料が電解質板であるイオン

(9)

の場合）は、アノライトの水素イオン濃度と標準電解質硫酸の水素イオン濃度差によつて生じる電位差を検出することによつて評価できる。このことは次式で示すセルを考えることによつて理解される。

$$P_1 / P_2 \parallel H^+ std \parallel H^+ sample \parallel P_1 / P_2$$

このとき、 $H^+ std$ と $H^+ sample$ の濃度を C_{std} 、 C_{sample} とすると、このとき、 C_{std} と C_{sample} の濃度差による濃差起動力 E は次式で示すことができる。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{sample}}{C_{std}} \quad \dots\dots(7)$$

$$T = 298 \text{ } ^\circ K \text{ で}$$

$$0.059 \log \frac{C_{sample}}{C_{std}} \quad \dots\dots(8)$$

（但し、std 溶液および sample 溶液温度は同じ）

(8)式から明らかなように、水素イオン濃度の濃差から生じる電位差を検出することにより、基準硫酸溶液と、試料溶液の温度が同一であるならば

(8)

交換膜を通過し、カソードに至ることにより生ずるクロスオーバーを避けるために所定の範囲内に制御させる。これを、メタノール液体燃料電池を例にして説明すると次のようになる。

電解質（硫酸）… 0.5～5M/アノライト（1ℓ）

燃料（メタノール）… 1～3M/アノライト（1ℓ）

溶媒（水）… 残り

〔発明の実施例〕

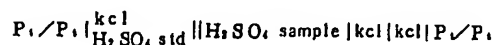
次に本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例では、水を溶媒に、硫酸を電解質に、メタノールを燃料とするアノライトおよび空気を酸化剤とするメタノール液体燃料電池の場合を例にして説明する。

第1図は、本発明を実施するための濃差電池利用硫酸濃度検出器の一実施例を示す構成図である。

まず、この検出器を作製するためにあつての注意点について説明する。試料である循環アノライトには、硫酸以外にメタノールが混ざつており、このメタノールの存在による電位への影響はできる限り除かなければならない。

(10)

そこで、メタノールを透過しない塩橋(kcl)をアノライトと濃度既知の標準硫酸液との間に設ける。それを考慮すると、次の濃度電池である検出器を考えることができる。



このとき、点線で示したのはプロトン導伝性膜であり、例えば、ガラス隔膜、陽イオン交換膜等を用いることができる。ガラス隔膜を使用する場合、その電気抵抗は大きいので、電位差を読み取るためには非常に大きな内部抵抗を有するエレクトロメータを用いれば良い。

次に、本実施例にかかる濃度電池利用硫酸濃度検出器の構成を説明する。

循環アノライト通路3部内にシンタードガラス2を有するガラス隔膜10、11を2重にした電極9を置き、P、黒付P、線12を取り出した。電極9中には、飽和塩化カリウム溶液4を満たし、この電極9を参照電極とした。

一方、イオン導電性ガラス隔膜6を有するガラ

(11)

元の液面レベルまでメタノール補給タンクから消費分のメタノールをアノライトタンクに補給し、硫酸濃度を所定範囲内に抑えるようにした。

次に、この濃度電池利用硫酸濃度検出器を付けたメタノール-空気燃料電池を作成し、連続運転を行なつた。第2図でその燃料電池の構成を、また第3図に連続運転時のアノライトタンク中の硫酸濃度の経時変化を示す。

燃料電池本体21は、メタノール極、空気極、電解質として陽イオン交換膜からなる単セルをセパレータを介して10セル直列に積層したスタックからなっている。各単セルにはアノライトと空気がセパレータの通路を通つて均一に供給され、発電に供される。本実施例において、空気はブロワで供給される。アノライトはアノライトタンク22と電池本体21を循環している。アノライトは硫酸濃度検出部23を経由する。ここで検出され電位差が15mV以上となると、水補給タンク5の弁が開きアノライトタンク22に水が注入されるようになっている。なお、24は燃料補給タ

(13)

ス管内に標準濃度(1.5 mol/L)の硫酸とkcl溶液1を入れ、P₁/P₂端子8を取り出し標準電極7とした。参照電極9と標準電極7との間にはpH計を設け、両電極の間に生ずる濃度起電力に基づく電位差を検出する。このときの電位差は、アノライト温度に依存せず、硫酸の濃度によつてのみ生ずる。

次に動作について説明する。アノライトタンク(図示せず)には、硫酸1.5 mol/L、メタノール1 mol/L、残量は水という組成のアノライトが入れられている。このアノライトは、電池本体内部を循環し、アノライト通路3を介してタンクに戻る。タンク外部には、水とメタノールの各補給タンクが付けられており、補給は、アノライト各組成濃度が一定範囲になるよう制御される。すなわち、発電でメタノールと水が消費されるので、硫酸濃度を濃度電池利用の水素イオン濃度検出器で検出し、濃縮分だけ水を補給する。その後、メタノール消費分を、アノライトタンクに付設したフロートスイッチを用いた液面レベルセンサーで、

(12)

ンクを示す。

このメタノール-空気燃料電池において、連続運転試験を行なつたときのアノライトタンク中の硫酸濃度変化は第3図に示した通り、硫酸濃度が1.3 mol/Lから2.2 mol/Lの範囲でうまく制御されていることが確認できた。したがって、液面レベルセンサで検出された消費分のメタノールを加えることにより、アノライト中のメタノール濃度を電池運転に好ましい所定範囲内に保つことができる。

なお、第4図に1.5 mol/L H₂SO₄溶液を基準とした濃度起動力を示す。

<比較例>

次に第2図に示したメタノール液体燃料電池と、同一の電池本体にアノライトタンクのみを取り付け、硫酸濃度検出部を有しないメタノール液体燃料電池について、100hの60mA/cm²定電流負荷運転を行なつた。後者の液体燃料電池では消費燃料量と消費水分量を算出し、計算値による水とメタノールをアノライトタンクに60分ごとに

(14)

注入して運転を続けた。その結果を第5図に示す。

第5図に示すように、硫酸濃度検出器を有する液体燃料電池の出力(A)は、常に一定の値を示すのに対し、かかる検出器を有しない液体燃料電池の出力(B)は時間とともに低下して行く。このような低下は、電池運転の状況により、アノライト中から水等が蒸発し、計算量の水等を加えても、良好な電池反応が進行しないことによる。

このように、硫酸濃度検出器を備えていれば、電池運転の様々な環境に応じて、電池出力を一定に保つことができる。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、濃淡起動力から電解質濃度を検出することができる。したがって、電池反応進行に伴う消費分の燃料および溶媒を、電解質濃度が所定の値になるように、アノライトに補充することができるため、アノライト温度に影響されることがなく、アノライト中の燃料濃度を所定の値に保つことができる。その結果、電池出力を長時間にわたって良好に保つことがで

(15)

きる。

図面の簡単な説明

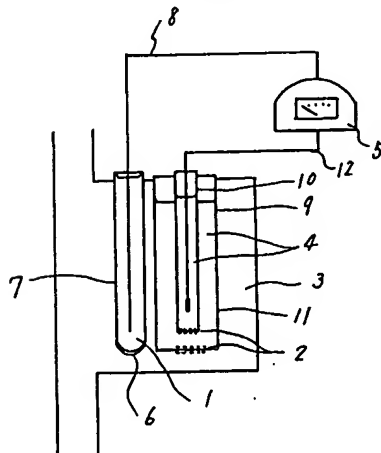
第1図は本発明を実施するための濃淡電池利用硫酸濃度検出器の一実施例の構成図、第2図は第1図の検出器を有する液体燃料電池の構成図、第3図は第2図で説明した液体燃料電池の連続運転における硫酸濃度の経時変化を示すグラフ、第4図は硫酸濃度の濃淡による第1図の検出器の電位差を示すグラフ、第5図は第1図の検出器を有する液体燃料電池とこの検出器を有しない液体燃料電池の性能の比較を示すグラフである。

1…標準濃度硫酸、2…シンタードガラス、3…アノライト循環路、4…飽和KCl溶液、5…微小電位差計、6…イオン導電性ガラス隔膜、7…標準電極、9…参照電極、23…硫酸濃度検出部。

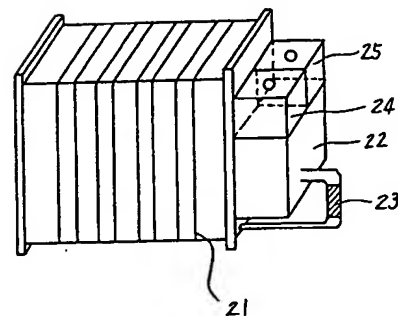
代理人 弁理士 菊沼辰之

(16)

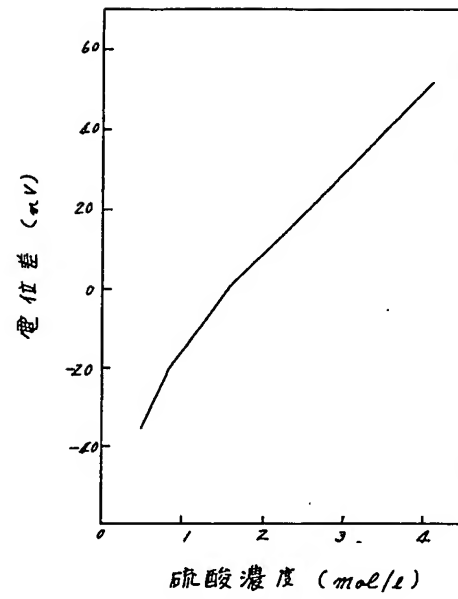
第1図



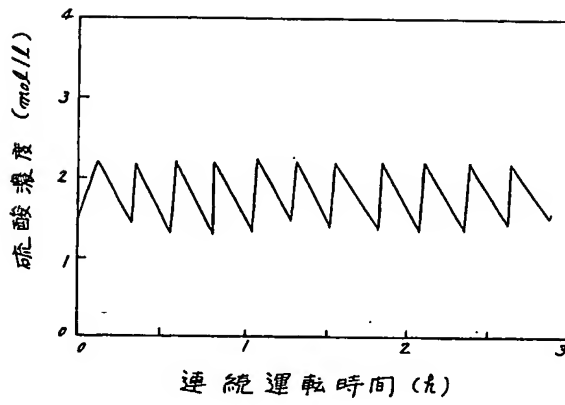
第2図



第 4 図



第 3 図



第 5 図

